

明細書

ニオブ粉末、固体電解コンデンサ用アノード及び固体電解コンデンサ

技術分野

本発明は、ニオブ粉末、その粉末を用いて形成した固体電解コンデンサ用アノード及び固体電解コンデンサに関するものである。

背景技術

従来、電解コンデンサにはタンタル粉末が用いられてきたが、タンタルは生産量が少なく、価格が安定しないなどの問題があった。近年、埋蔵量も多く安価なニオブを電解コンデンサの陽極（アノード）に用いようとする動きが加速している。しかしながらニオブを用いた電解コンデンサはタンタルを用いたものに比べ、いくつかの欠点がある。一番の問題は、ニオブの酸化皮膜は熱的安定性が悪いということである。このことは、部品実装時の熱負荷により品質が劣化し、漏れ電流が増大するという問題を引き起こす。

漏れ電流を低減するために窒素を添加する技術等がある（例えば、非特許文献1参照）。しかしながら、これらの技術は熱的安定性を改善するための手段とはなり得なかった。

従来、五塩化ニオブを水素によって還元してニオブ粉末とする技術がある。この場合ニオブ粉末中に残留する水素が0.7～0.8質量%にも達し、電解コンデンサ用の粉末としては静電容量もやや劣り、漏れ電流および熱負荷後の漏れ電流が大きい。これに対し本発明者らは、先に、水素を1～600ppm含有し、残部が実質的にニオブであるニオブ粉末を提供している（例えば、特許文献1参照）。このようなニオブは上記五塩化ニオブを水素で還元して得たニオブ粉末を例えばAr雰囲気中で約1000℃以上の温度で熱処理したものである。このようなニオブ粉末は固体電解コンデンサのアノードとして用いると、コンデンサの静電容量が大きく、漏れ電流も少なく、優れている。

固体電解コンデンサはニオブ、酸化ニオブ、固体電解質、グラファイト、銀等

が積層された構造となっている。この固体電解コンデンサは、ニオブ粉末を1000～1400℃で焼結して多孔性の焼結体を製造した後、これを化成処理し、ニオブの表面に酸化ニオブを形成させ、次いで固体電解質、グラファイト、銀を形成し、最後に外部端子を接続して製造される。

(非特許文献1)

「金属V 01. 72 (2002) No. 3」(221ページ)

(特許文献1)

特願2002-11824号明細書

発明の開示

本発明は、上記特許文献1記載の技術にさらに改善を加えた技術を提供する。本発明の目的は、ニオブコンデンサにおける酸化皮膜の熱安定性を高め、漏れ電流が小さく、熱負荷後の漏れ電流の劣化も少なく、かつ、高容量のコンデンサを作るためのニオブ粉末を提供することである。また、本発明の別の目的は、このニオブ粉末を用いた固体電解コンデンサ用アノード及び固体電解コンデンサを提供することである。

本発明は、モリブデン：0.002～20質量%、クロム：0.002～10質量%及びタングステン：0.002～20質量%の内から選ばれる少なくとも一種以上並びに水素：0.005～0.10質量%を含有し、残部が実質的にニオブからなり、粉末の比表面積が1～10m²/gであることを特徴とするニオブ粉末である。

ニオブ粉末中の水素量を限定し、モリブデン、クロム、タングステンのうち、少なくとも1種以上を適当量添加すると、静電容量が高くなり、かつ漏れ電流が低下することが見出される。水素量は0.005～0.10質量%の範囲が適正で、この範囲を下回っても上回っても、静電容量の向上及び漏れ電流の低下が見られない。モリブデン、クロム、タングステンは、いずれも、0.002質量%未満では効果がなく、モリブデンおよびタングステンについては20質量%を越えると、またクロムについては10質量%を越えると、効果が飽和し、それ以上の向上が認められない。モリブデン、クロム、タングステンは1種のみを含有し

てもよく二種以上含有してもよい。ニオブ粉末の比表面積は、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合も $10\text{ m}^2/\text{g}$ 超の場合もコンデンサ容量が低下するので $1\sim 10\text{ m}^2/\text{g}$ とする。

さらに、上記ニオブ粉末は、マグネシウム：0.002～1質量%及び／又はアルミニウム：0.002～1質量%を含有すると、ニオブの酸化皮膜の熱的な安定性が改善されることが見出される。

また上記ニオブ粉末の上記効果は一次粒子径の小さい粉末において顕著であり、二次粒子の平均粒子径が $10\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ であると好適で、高容量と低漏れ電流を兼ね備えた電解コンデンサ用のニオブ粉末を得ることができる。さらに、二次粒子径の平均を $10\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ に調整することによって、一次粒子が微細粒子であっても成形性を維持することができる。また水素を適量に制御したニオブ粉末は、プレス後の二次粒子の境界が見えなくなり、成型体のエッジの欠けが発生しなくなる。よって、水素を添加しないニオブ粉末に比べ成形性を改善することができる。

これらのいずれかのニオブ粉末を原料とし、コンデンサ内部にアノードとして焼結体を形成する。このようなアノードを形成した固体電解コンデンサは、静電容量、漏れ電流特性において、優れた性能を有するものとなる。

本発明によれば、ニオブ粉末に特定の成分を加え、コンデンサを作成したときに重要な酸化皮膜を安定化させることができるようになった。この結果、部品装着時（リフロー）の特性劣化を防止できるだけでなく、環境問題に配慮した鉛フリーのはんだ使用にも十分耐えられるようになった。さらに皮膜の安定化により、漏れ電流が低下し、高容量で特性の優れたニオブコンデンサを製作することができるようになった。

発明を実施するための最良の形態

ニオブ粉末の製造はCVD装置等で行うことができる。原料として五塩化ニオブとモリブデン塩化物、クロム塩化物、タングステン塩化物との混合物を用い、水素ガスを用いて還元することにより、ニオブ粉末を製造する。一次粒子径は原料の滞留時間温度等をコントロールすることで適当な径に制御することができる。

。さらに、アルゴンなどの非水素ガス雰囲気中で約1000℃で熱処理を行うことによって、二次粒子径と水素濃度を制御する。このニオブ粉末を用いた電解コンデンサは静電容量特性が優れ、漏れ電流および熱負荷後の漏れ電流が小さい。

また、上記ニオブ粉末の製造方法において、原料としてさらに金属マグネシウム、金属アルミニウムを反応炉内に添加することにより、さらに、漏れ電流、熱負荷後の漏れ電流が小さい電解コンデンサ用ニオブ粉末が得られる。

以上のようにして作成したニオブ粉末を用い、以下の方法によって固体電解コンデンサを製作し、静電容量、漏れ電流を測定した。0.1gのニオブ粉末に、陽極に用いる直径0.3mmのニオブ線材を埋め込み嵩密度3000kg/m³にプレス成型した。作成したペレットは、炉内圧 1×10^{-3} Paの雰囲気中で、1100～1400℃で焼成した。焼成したペレットを0.8質量%のリン酸水溶液に浸漬し、20Vの電圧を4時間印加しニオブ表面に化成皮膜を生成させてサンプルとしてのニオブコンデンサを得た。その後40質量%の硫酸水溶液中でニオブコンデンサの容量及び漏れ電流の測定を行った。漏れ電流は、14V印加時の5分後の値、容量は1.5Vのバイアスをかけた状態での120Hzの値を測定した。

(実施例)

以下に実施例をあげて本発明の具体例を説明する。

(実施例1～5、比較例1～6)

五塩化ニオブの水素還元でニオブ粉末を作成するにあたり、塩化モリブデン、塩化クロム、塩化タングステン、金属アルミニウム、金属マグネシウムの添加量を変えて、ニオブ粉末中の成分を変えた。このニオブ粉末を用いてペレットを作成し、前述の処理を行い、コンデンサ容量と漏れ電流（表1の熱負荷無の値）を測定した。結果を表1に示した。

(表1)

(表.1)

No	ニオブ原料中への各種添加成分の有無					ニオブ粉末								ニオブコンデンサ			備考
	塩化ビ ブデン	塩化タ グステン	塩化タ クロム	アルミニ ウム	マグネ シウム	成分(質量%)					比表面 積 (m^2/g)	平均二 次粒子 径 (μm)	容量 ($\mu\text{F} \cdot$ V/g)	漏れ電流 ($\mu\text{A}/\mu\text{F}$)			
						モリブ デン	タン ステン	クロ ム	水素	アルミニ ウム				マグネ シウム	熱負荷 なし	熱負荷後	
実施例 1	無	あり	無	無	無	0.001	4.33	0.001	0.020	0.001	0.001	3.50	43	153000	0.0052	0.0055	
実施例 2	あり	無	無	あり	無	0.040	0.001	0.001	0.015	0.005	0.001	5.33	185	184000	0.0043	0.0044	
実施例 3	あり	あり	あり	無	あり	14.5	0.029	0.035	0.029	0.001	0.80	4.28	79	162000	0.0032	0.0032	
実施例 4	あり	あり	あり	あり	あり	0.32	0.007	1.85	0.047	0.015	0.010	3.61	23	157000	0.0029	0.0033	
実施例 5	あり	あり	無	あり	あり	0.25	0.032	0.001	0.032	0.080	0.16	3.30	142	156000	0.0010	0.0015	
比較例 1	無	無	無	無	無	0.001	0.001	0.001	0.015	0.001	0.001	4.03	53	164000	0.0085	0.0794	
比較例 2	あり	無	無	無	無	22.5	0.001	0.001	0.008	0.001	0.001	2.94	28	125000	0.0353	0.0422	
比較例 3	無	無	あり	あり	無	0.001	0.001	13.54	0.095	0.025	0.001	2.82	125	95000	0.0184	0.0584	
比較例 4	無	無	無	無	無	0.001	0.001	0.001	0.75	0.001	0.001	3.95	5.7	187000	0.0380	0.0557	ニオブ粉末の 熱処理無

ニオブ粉末中の水素含有量は熱電導度法で測定した。ニオブ粉末中のモリブデン含有量、タングステン含有量、アルミニウム含有量、マグネシウム含有量については、ニオブ粉末にフッ化水素酸および硝酸を添加し、クロム含有量についてはニオブ粉末にフッ化水素酸及び硫酸を添加し、水浴中で加熱分解後、ICP法で測定した。

ニオブ粉末の比表面積はBET法で測定した。また、レーザー粒度分布測定装置を用いてニオブ粉末の D_{50} を求め、この値を平均二次粒子径とした。

表1に示すように、モリブデン：0.002～20質量%、クロム：0.002～10質量%及びタングステン：0.002～20の質量%のうちから選ばれる少なくとも一種並びに水素が0.005～0.10質量%の範囲のニオブ粉末を用いた場合、静電容量が大きく、かつ、漏れ電流が低く、すぐれたコンデンサを製作することができた。

さらに、アルミニウムやマグネシウムを適量含有したニオブ粉末を用いた場合、静電容量が大きく、さらに漏れ電流が低いコンデンサを製作することができた。

また上記で作成した化成処理後のサンプルを、150℃に加熱した乾燥炉の中に1時間放置した後、漏れ電流（表1の熱負荷後の値）の測定を行った。結果を表1に併せて示した。モリブデン、クロム、タングステンを入れていないサンプルでは、加熱後の漏れ電流の平均は加熱前に比べて約15倍に増加したのに対し、本発明のニオブ粉末を用いたサンプルでは、加熱の前後で大きな差は見られなかった。

請求の範囲

1. モリブデン：0.002～20質量%、
クロム：0.002～10質量%及び
タングステン：0.002～20質量%の
内から選ばれる少なくとも一種以上並びに
水素：0.005～0.10質量%
を含有し、残部が実質的にニオブからなり、粉末の比表面積が $1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$
であることを特徴とするニオブ粉末。
2. さらに、
マグネシウム：0.002～1質量%
及び／又は
アルミニウム：0.002～1質量%
を含有することを特徴とする請求項1に記載のニオブ粉末。
3. 二次粒子の平均粒子径が $10 \sim 200 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1に記載のニオブ粉末。
4. 請求項1に記載のニオブ粉末を原料とする焼結体であることを特徴とする固体電解コンデンサ用アノード。
5. 請求項1に記載のニオブ粉末を原料とする焼結体をコンデンサ内部にアノードとして形成してなることを特徴とする固体電解コンデンサ。
6. 二次粒子の平均粒子径が $10 \sim 200 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項2に記載のニオブ粉末。
7. 請求項2に記載のニオブ粉末を原料とする焼結体であることを特徴とする固体電解コンデンサ用アノード。
8. 請求項2に記載のニオブ粉末を原料とする焼結体をコンデンサ内部にアノードとして形成してなることを特徴とする固体電解コンデンサ。
9. 請求項3に記載のニオブ粉末を原料とする焼結体であることを特徴とする固体電解コンデンサ用アノード。
10. 請求項3に記載のニオブ粉末を原料とする焼結体をコンデンサ内部にア

ノードとして形成してなることを特徴とする固体電解コンデンサ。

1 1. 請求項 6 に記載のニオブ粉末を原料とする焼結体であることを特徴とする固体電解コンデンサ用アノード。

1 2. 請求項 6 に記載のニオブ粉末を原料とする焼結体をコンデンサ内部にアノードとして形成してなることを特徴とする固体電解コンデンサ。

要約書

ニオブコンデンサにおけるニオブ酸化皮膜の熱安定性を高めることにより、漏れ電流が小さく、熱負荷後の漏れ電流の増大も少なく、かつ、高容量のコンデンサを作るためのニオブ粉末を提供する。モリブデン：0.002～20質量%、クロム：0.002～10質量%及びタングステン：0.002～20質量%の内から選ばれる少なくとも一種以上並びに水素：0.005～0.10質量%を含有し、粉末の比表面積が $1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ のニオブ粉末とする。さらに、マグネシウム：0.002～1質量%及び／又はアルミニウム：0.002～1質量%を含有し、二次粒子の平均粒子径が $10 \sim 200 \mu\text{m}$ であるとよい。